

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-231688  
(43)Date of publication of application : 10.09.1998

(51)Int.Cl.

C08G 63/08  
C08G 63/06

(21)Application number : 07-034823

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 23.02.1995

(72)Inventor : OBARA HITOMI

SAWA SEIJI

ITO MASAHIRO

### (54) PRODUCTION OF POLYLACTIC ACID

#### (67)Abstract:

PURPOSE: To prevent the discoloration and decomposition by using lactide as the main raw material and performing the steps of melt polymerization, pellet forming, solid-phase polymerization at a temperature below the melting point of the pellets, and sublimation of an unreacted monomer.

CONSTITUTION: In the first step, lactide is subjected to melt polymerization at 100-180° C in the presence of 1-500ppm catalyst to give a polylactic acid with an average molecular weight of 5 to 200,000, lactide content of 2-20wt.% and a viscosity of 1,000-20,000P. In the second step, the polylactic acid is taken out of the reactor, cooled and formed into pellets. In the third step, the pellets are subjected to solid-phase polymerization at a temperature of 60-175° C, i.e., below the melting point of the pellet, for 6-9Uhr. In the fourth step, an unreacted monomer is removed by sublimation at a temperature 2-40° C lower than the melting point, 90-98° C, of lactide in a vacuum, an inert gas or dry air to give high-molecular-weight pellets.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.1997  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3055422  
[Date of registration] 14.04.2000  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1990,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231688

(15) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(61) Int.Cl.  
C 08 G 03/08識別番号  
NLX  
NLTF I  
C 08 G 03/08NLX  
NLT

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全5頁)

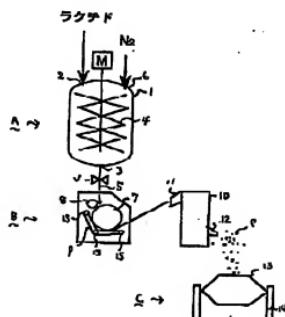
(21) 出願番号	特願平7-34823	(71) 出願人	000001983 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
(22) 出願日	平成7年(1995)2月23日	(72) 発明者	小原 仁美 京都府中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内
		(72) 発明者	釋 誠治 京都府中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内
		(72) 発明者	伊藤 正博 京都府中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内
		(74) 代理人	介理士 西岡 義明

## (50) [発明の名称] ポリ乳酸の製造法

## (57) [要約]

【目的】 同相重合の際残っていた未反応のモノマーを除去する工程も付加した高分子量のポリ乳酸を製造する方法を提供する。

【構成】 先ず、L-ラクチド及び触媒を、反応タンク1に入れ第1工程の混合を行う。一定時間経過して第1工程の重合反応が進めば、バルブVを開け、ノズル5からドラム7とプレッシャーロール8の間に重合物(ポリ乳酸)を供給して冷却する。冷却された重合物はシート状になって成形部10に入り、ペレットに成形された後、反応タンク1-3に入る。反応タンク1-3で第3工程の重合を行い所定時間経過すれば、重合物を反応タンク1-3に入れたまま減圧して未反応ラクチドを昇華させる。



時間平8-3 3 1 6 8 8

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラクチドを主原料とし、崩壊重合により  
 固形のポリ乳酸を得る第1工程と、第1工程で重合し成  
 形した固体のポリ乳酸をペレット状に成形する第2工程  
 と、第2工程で得たポリ乳酸ペレットをその融点より低  
 い温度で固相転化をする第3工程と、第3工程の転化で  
 メチルのモノマーを昇華する第4工程とからなるポリ乳  
 酸の製造装置。

### 【穿眼の詳細な説明】

[0001]

【応用上の利用分野】 本発明は固形の高分子量ポリ乳酸の製造法に関する。本発明の製造法にて得られたポリ乳酸は高分子量であり、粒状、ペレット状、板状など種々の形態をなす。

[0002]

【従来の技術】ポリ乳酸は生体安全性が高く、しかも分解物である乳酸は生体内で吸収される。このようにポリ乳酸は生体安全性の高い高分子化合物であり、手術用接着剤、ドランダリーパリヤ（除歯性カプセル）、骨折時用の補強材など医療用にも用いられ、自然環境下で分解するため分解性プラスチックとしても注目されている。また、一軸、二軸延伸フィルムや繊維、放出成形品などとして種々の用途にも用いられている。

【0003】このようなポリ乳酸の製造法には、乳酸を直接脱水縮合して目的物を得る直接法と、乳酸から一液環状ラクチド（二極体）を合成し、系合法などにより縮合を行い、ついで断端重合を行つ方法がある。ラクチドの合成、縮合及び重合操作は、例えば米国特許第4, 017, 671, 737号明細書；公開歐州特許出願第2 61, 572号明細書；Polymer Bulletin, 14, 491-495(1985); 及びUkakromol. Chem., 187, 1611-1628(1980)のような化学文献でよく記載されている。また、特公昭5 6-1468号公報には2分子の環状ジエチルを中間体として、これをオクチル硫酸、タクリルアルコールを触媒として重合し、ポリ乳酸を製造することが開示されている。このようにして得られたポリ乳酸は、成形加工の工程における取り扱い性を容易にするため、あらかじめ米粒大から豆粒程度の大きさの球状、立方体、円柱状、破砕状等のペレット状の製品とされる。

[0 0 0 4]

〔発明が解決しようとする課題〕しかしながら、分子量10万～50万の高分子量のボリ乳酸の融点は175～200℃と高く、従来のようなボリ乳酸の最終重合物を硝酸試験で反応器から取り出し、これを融点以上に加熱する所、ボリ乳酸の分解や変色を生じた。さらにつこの様な温度においては、各年のラクチドがボリマー中に発生した。また、ラクチドや分離物はボリマーのガラス転移点温度および、溶融粘度を低下させ、成形加工性、熱安定性をいちららしく劣化させていた。これらはこの様な温度においてはボリマーとラクチドの平衡ラクチド

側に頼くなぬと思われる

【0005】そこで、木件出願人は、かかる課題を解決するため、ボリ乳酸の重合において、最終生成物を得る前に融点より低い温度で第1段の溶融重合を行い、ボリ乳酸をベレット状に成型し、それをさらに第2段の融解重合で最終合物とする方法を提案している(特願平6-221565)。

〔0006〕本明発は、更に改良を加え、岡村革会の残っていた未反応のモノマーを除去する工程をも付し、10 た高分子量のポリ乳酸を製造する方法を提供することを目的とする。

四四〇

【課題を解決するための手段】本発明者は前記の課題について鋭意研究を行った結果、ポリ乳酸の重合過程において未だ反応せずに残存するモノマーを昇華することにより、ポリ乳酸の物性を改善することを見出だし、本発明者たるに至る。

【0008】すなわち、木村明は、ラクチドを主原料とし、溶融重合により固形のポリ乳酸を得る第1工程と、  
30 第1工程で重合し成形した固形のポリ乳酸をペレット状に成形する第2工程と、第2工程で得たポリ乳酸ペレットをその融点より低い温度で回収重合をすると第3工程と、第3工程の重合で未反応のモノマーを昇華する第4工程とする。

〔0009〕本発明のポリ乳酸の製造法を提供する。  
【0009】本発明のポリ乳酸の製造法では、まず第1工程で分解や着色の伴わない比較的低温で1段目の単体反応を行い、目的の重合度の50～95%のプレポリマーを重合する。1段目の反応温度は100～190°C、好ましくは140～170°Cであり、平均分子量はカーボン数20万、ラクチド含量2～20重量%、好ましくは3～7%のポリ乳酸を得る。第1工程で得られるポリ乳酸は粘度が1.000～20,000 poise、好ましくは3000～7000 poiseである。ここで、ラクチド含量の%は10/10のDSC測定で得られるクロマトグラムの面積比をいう(以下同様)。

〔00101〕 硫合に用いる触媒としては、オクチル酸スズなどのスズ系化合物、テトライソブロピルチタケートなどのチタン系化合物、ジルコニウムイソプロポキシドなどのジルコニウム系化合物、三酸化アンチモンなどのアンチモン系化合物等、いずれも乳酸の硫合に從来公知の触媒が挙げられる。触媒の量としては1～50.0 ppm. がよく使はれ、1.0～10.0 ppm. である。また、溶解する触媒量によって、最終ポリマーの分子量を調節することができる。触媒量が少ないほど反応速度は遅くなるが、分子量は高くなる。また、触媒（タルク、クレー、飛化チタン等）を添加してもよい。

〔UO11〕本刀法に使用するブクデドはD-、L-、  
DL-またはD-、L-の混合物でよく、ラクトン類、  
例えばD-ノロビオラクトン、D-バーレラルラクトン、D-  
L-プロラクトン等が用いられる。

(2)

行閣平8 231688

共食合も可能である。またグリセリンなど多価アルコールにより物性をコントロールすることもできる。

【0012】重合反応は触媒の種類によって異なるがオケチル酸スズを用いる場合、ラクチド単量体に對して $T_0 = 0.001 \sim 1$ 、 $I = 1$ 重量%、好ましくは $0.05 \sim 0.1$ 重量%の触媒を用い、通常 $5 \sim 20$ 時間加熱重合する。反応は空気など不活性ガス氛围気中にて行うのが好ましい。

【U013】また、第1.1.1.回の重合を行う反応器は、原料のラクチドからノレーボリマーまで幅広い粘度で重合を行うため、それぞれの粘度に応じて1以上設ける。例えば全回翼をもつた紙型反応器で、パドル翼をもつた絶縁反応器、ヘリカルリボン翼をもつた絶縁反応器、エクスクルーザーのような横板反応器と順次流していくようになることができるが、これに限定されない。反応器からの重合物（ポリ乳酸）の取り出しは、低粘度の場合は空素などの不活性ガスによる押し出しにより行い、高粘度の場合はギャバポンによる抜き出しにより行う。

【0014】なお、第1工程の巣合時に反応が進行し、粘度が上がりすぎるので防ぐためラクチドを新たに加えても良い。また、連続的にラクチドを加え、同時に重合物の取り出しを行ってもよい。

【0015】第1工程で得られたボリ乳酸を第2工程でペレットに形成する、成形方法としてはまず、反応器より取り出し、冷却する。冷却是水槽などを用いても良いが、ベルトクーラー、またはドラムクーラーなどを直接接触しない冷却方法が好ましい。冷却に際しては、ボリ乳酸に水分が付着するのを防ぐため、湿潤空気または湿潤空気を導入し、冷却面および吸水槽中に水分が  $b$  DPH以下にしておくのが好ましい。冷却温度は、1段目の混合により得たボリ乳酸の結晶化度よりも低くても高くて良い。成型は、前記ベルトクーラーやドラムクーラーの出口側に例えば、隔壁2~5mmのダイスよりストランド状に取り出しへレタイザ、で切断しチップとするものや、造粒装置によりマブル状とするもの、シール状に取り出し、粉碎するものなどを配置しておくことが考えられるが、これらに限定されない。

〔0016〕第3工程では、成形されたボリ乳酸ペレットを固相のまま加熱し重合反応を進行させる。この工程はペレットを結晶化させると同時に重合も進行する。結晶化したペレットは固相重合時に結晶化熱を発する事がないので融解しにくい。結晶化の方法としては重熱後さらに温度を上げるのが好ましい。温度はラクチドの融点以上で、かつ第1工程の重合温度より5°C以上、好ましくは10°C以上以下で設定するのがよい。したがって、第3工程の反応温度は8.0~17.5°C、好ましくは12.0~14.0°Cである。反応時間は6~90時間、好ましくは12.0~40時間である。また、反応時間を短縮するため、重合の進行に伴い、反応温度を上昇させてよい。結晶的なボリマーの融点は7.0~18.0°Cであるから、

ら、175°C付近まで昇温できる。なお、この温度は瓦斯または不活性ガス、乾燥空気中などで行ってもよいが、ラクチドは昇温しやすいため未反応ラクチドを少しでも反応させようとするときは、大気圧～10kPa/cm<sup>2</sup>で行うのがより好いらしい。

【0017】第3T程の反応器は、縦型又は横型反応器のいずれでも良い。反応器内では、静止または流动させて加熱する。流动させる場合はコニカルドライヤーや螺旋などの不活性ガス昇降気の吹き上げで行うのが好し。

【0018】第4.1.6項では、木反応モノマーを除去するため、昇華させる。ラクチドは昇華しやすい性質であるので、真空または不活性ガス、乾燥空気中で行うことができる。加熱温度はラクチド（融点9.0～9.8°C）の融解が始まるより2～4°C低い温度で行うのが好ましい。但し、本実況で言う「昇華」とは、融点以下のボリュームベラント中のガス化のことを目指し、操作温度はモノマーであるラクチドの融点以上である場合もある。

〔0010〕本工程については特別的な反応器は要らず、  
既存の反応器をそのまま使用し、その温度を調整する  
だけで良い。木工工程で除去されるモノマーは、ラクチ  
ド、乳酸オリゴマーなどの未反応物である。除去された  
モノマーは、コンデンサー等でイクロンに回収され、再  
利用可能である。回収されたオリ  
ゴマーはラクチド合成の工程へ戻すことができる。

【作用】本剤では、ポリ乳酸の場合に際して残存した反応モノマーを昇華させて除去する。そのため、ガラス転移点温度が、55℃以上のポリ乳酸ベレットができる。

〔0021〕  
 【実施例】本発明の方程式を実施する装置の一例を図面に示す。図1が製造装置の一例で、図中Aが第1工程を行なう反応器、Bが第2工程を行なう冷却・成型器、Cが第3工程の重合、第4工程の昇華を行なう反応器である。反応器Aは、中空円筒体の反応タンク1からなり、反応タンク1には、原料供給口2及び排出用口の開口3が設けられ、排出用口の開口3には取り出しノズル4が接続されている。ノズル5には、次の冷却・成型工程に供給するボリ乳液を制御するためのバルブVが設けられる。

【0022】反応タンク1内にはヘリカルリボン翼4が収容されており、その駆動源（モータ）Mは、反応タンク1のもう一つの側面側に設置される。また、反応タンク1には、蒸気ガス配管配管6が接続され、示出ししないスピンドルベアから配管を介して、タンク1内に蒸気ガスが供給される。なお、反応タンク1の周辺には示出しない反応タンク1を覆する加熱機器（熱継ジャケット）が設置されており、また、反応タンク1内への温度は、反応タンク1内に設置する温度センサにより、監視される。

(1)

特開平8 231688

6

【0023】冷却・成形部Bの冷却部は、前述の取り出しへノズル5の下部にドラム7、プレッシャーロール8が配置されて構成されている。ドラム7とプレッシャーロール8の間に第1工程で重合したブレボリマーが流入する。ドラム7とプレッシャーロール8の内部には各々冷却水スプレーが内蔵されており、ドラム7、プレッシャーロール8の内面が冷却される。9は加熱ベルトで、ドラム7とプレッシャーロール8の間に嵌入したブレボリマーを圧接しながら、成形部10に沈する。耐熱ベルト9の回転は図示しない回転機構によりローブ15を回転させCを行う。ドラム7も図示しないモータにより回転する。成形部10は入口部11、出口部12と内部に収納されたシートカッターからなり、送られてきたゴブリマー(シート状のもの)を切削し、ペレットアップ作る。

【0024】反応器Cは、中空多角形の反応タンク(6型コニカルドライバー)13とそれを支持する支持台14とからなり、反応タンク13には、前述のペレットPの受け口が設けられる。なわ、反応タンク13の周囲には図示しないが、反応タンク13を加熱する加熱機構が設けられている。また、反応タンク13内の温度は温度センサ(図示せず)によりモニタされている。また、反応タンク13内には、空素ガスの吹き付け又は真空引きのための開口も設けられている。

【0025】以上の構成で、ボリ乳酸を製造するのは次の様に行う。先ず、L-ラクチド及び脱膜素、原料供給口2より反応タンク1に入れる。このときバルブV8は閉められている。原料供給口2を開けし、空素ガス供給口6より空素ガスを供給し、加熱機構(図示せず)及びヘリカルリボン4を作用させ重合を行う。このとき、重合温度はセニタされ、一定時間に制御されている。

【0026】一定時間経過し第1工程の重合反応が進むば、バルブV8を開き、ノズル5からドラム7とプレッシャーロール8の間に重合物(ボリ乳酸)を供給する。このときドラム7とプレッシャーロール8は冷却されてるので、重合物は冷却される。冷却された重合物はシート状になって成形部10に入る。成形部10でペレットに成形され後、ボリ乳酸は反応タンク13に入る。反応タンク13に入ると、加熱機構(図示せず)を作動させて、空素ガスを吹き上げながら、第2工程の重合を行う。所定時間経過すれば、重合物を反応タンク13に入れたまま真空ポンプ(図示せず)で減圧にして未反応ラクチドを界面させる。なお、昇華は真空中で必ずしも行う必要はなく、不活性ガス気流中で行ってよい。

【0027】本発明の方法を以下に実験により確かめた。

#### 【実験例1】

(第1工程) 神鋼パンデック型ダブルヘリカルリボン翼を持つ、50 lのSUS304製の反応器にラクチド30 kgを仕込んだ。160°Cに加熱後、オクチル酸スズ10 gを山を添加した。160°Cにて70時間、170°Cにて20時間加熱後、空素ポンベ1 kgf/cm<sup>2</sup>の圧をかけ、反応器より取り出した。

【0034】(第2工程)これを三塗化成エンジニアリング製DC-450-08型ドラムクリーラーにてシート状に冷却し、三塗化成エンジニアリング製シートカッターで3 mm角、厚さ1 mmのペレットに成形した。この時のガラス転移温度は52°C、結晶化温度は128°C、融点は163°C、ポリマーの分子量は12万、比率は91.0%であった。

【0029】(第3工程)ペレット20 kgを神鋼パンデック型6型コニカルドライバーに入れ、135°Cで6時間、結晶化温度を重合を行った。この時容器内は2 kg g/cm<sup>2</sup>の圧度であった。得られたペレットは、ガラス転移温度は157°C、結晶化温度は130°C、融点は166°C、ポリマーの分子量は13万、比率は99.9%であった。

【0030】(第4工程)これをコニカルドライバーに投入したまま空素ポンプで20時間減圧した。得られたペレットはガラス転移温度は58°C、結晶化温度は131°C、融点は167°C、ポリマーの分子量は13万、比率は99.9%であった。

【0031】【実験例2】第1工程から第3工程までは上記実験例と同じ方法で行った。

【0032】(第4工程)空素ポンベより空素をコニカルドライバーに流入させ、蓋を少しゆるめ排出した。135°Cで16時間のT工程を行った。得られたペレットは、ガラス転移温度は58°C、結晶化温度は131°C、融点は166°C、ポリマーの分子量は13万、比率は99.5%であった。

#### 【0033】【実験例3】

(第1工程) 神鋼パンデック型ダブルヘリカルリボン翼を持つ、50 lのSUS304製の反応器にラクチド30 kgを仕込んだ。160°Cに加熱後、オクチル酸スズ10 gを山を添加した。160°Cにて70時間、170°Cにて20時間加熱後、空素ポンベ1 kgf/cm<sup>2</sup>の圧をかけ、反応器より取り出した。

【0034】(第2工程)これを三塗化成エンジニアリング製DC-450-08型ドラムクリーラーにてシート状に冷却し、三塗化成エンジニアリング製シートカッターで3 mm角、厚さ1 mmのペレットに成形した。この時のガラス転移温度は51°C、結晶化温度は126°C、融点は166°C、ポリマーの分子量は13万、比率は91.0%であった。

【0035】(第3工程)ペレット20 kgを神鋼パンデック型6型コニカルドライバーに入れ、80°Cで6時間、100°Cで40時間、120°Cで70時間、結晶化温度を重合を行った。この時容器内は0.1 kg/cm<sup>2</sup>の圧度であった。得られたペレットは、ガラス転移温度は54°C、結晶化温度は124°C、融点は169

(5)

7

℃、ポリマーの分子量は13万、比率は96.0%であった。

【0036】(第4工程)これをコーカルドライヤーに入れたまま真空ポンプで20時間減圧した。得られたペレットはガラス転移温度は58℃、結晶化温度は128℃、融点は170℃、ポリマーの分子量は13万、比率は99.0%であった。

【0037】なお、実験例1～3の分析条件は下記の通りである。

＜GPC測定＞

(株)島津製作所製 検出器: RID-6A

ポンプ: LC-9A

カラムオーブン: CTG-6A

カラム: Shodex-pack GPC-801C, -804C, -808C, -8025C を直列

分析条件 溶媒: クロロフォルム

流速: 1ml/min

サンプル量: 200μl (サンプル0.5w/v%をクロロフォ

特開平8 231688

8

ルムに溶かした。)

カラム温度: 40℃

＜DSC測定＞

(株)島津製作所製 DSC-50

昇温速度: 10℃/min

サンプル量: 6～7mg

【0038】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、若色、分解物のない分子量20万～50万の高分子量のポリ乳液成形品(ペレット)を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施する装置の概略図

【符号の説明】

A: 第1工程を行う反応器 B: 第2工程を行う冷却・成型部

C: 第3工程の混合、第4工程の界面を行なう反応器

1: 反応タンク 7: ドラム

10: 成型部 13: 反応タンク

【図1】

